

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑪ **DE 37 18520 A1**

⑳ Aktenzeichen: P 37 18 520.9  
㉔ Anmeldetag: 3. 6. 87  
㉕ Offenlegungstag: 15. 12. 88

⑤1 Int. Cl. 4:  
**C08 F 222/30**  
C 08 G 18/06  
B 01 F 17/52  
D 21 H 3/36

DE 37 18520 A1

㉚ Anmelder:  
Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

㉚ Erfinder:  
Probst, Joachim, Dr., 5090 Leverkusen, DE; Henning,  
Wolfgang, Dr., 5067 Kürten, DE; Bäumgen, Heinz,  
5090 Leverkusen, DE; König, Joachim, Dr., 5068  
Odenthal, DE.

⑤4 Emulsionspolymerisate

Emulsionspolymerisate, dadurch erhältlich, daß man ein Monomerengemisch aus

A) 5-95 Gew.-% Acrylnitril, Methacrylnitril und/oder gegebenenfalls substituiertem Styrol und

B) 5-95 Gew.-% Acryl- und/oder Methacrylsäureester mit 1-12 C-Atomen im Alkoholrest,

wobei die Summe der Komponenten A) + B) 100 Gew.-% beträgt, in Gegenwart einer wäßrigen Lösung oder Dispersion eines kationisch modifizierten Polyurethans emulgiert, und man die erhaltene Emulsion einer radikalisch initiierten Polymerisation unterwirft sowie Papierleimungsmittel auf Basis dieser Emulsionspolymerisate.

DE 37 18520 A1

## Patentansprüche

1. Emulsionspolymerisate, dadurch erhältlich, daß man ein Monomergemisch aus

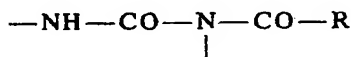
- 5 A) 5—95 Gew.-% Acrylnitril, Methacrylnitril und/oder gegebenenfalls substituiertem Styrol und  
B) 5—95 Gew.-% Acryl- und/oder Methacrylsäureester mit 1—12 C-Atomen im Alkoholrest, wobei die  
Summe der Komponenten A) + B) 100 Gew.-% beträgt, in Gegenwart einer wäßrigen Lösung oder  
Dispersion eines kationisch modifizierten Polyurethans emulgiert, und man die erhaltene Emulsion  
einer radikalisch initiierten Polymerisation unterwirft.

10 2. Emulsionspolymerisate gemäß Anspruch 1, dadurch erhältlich, daß man die als Emulgator verwendete  
wäßrige Lösung oder Dispersion des kationisch modifizierten Polyurethans durch Umsetzung von

- 15 a) organischen Polyisocyanaten, gegebenenfalls unter Mitverwendung organischer Monoisocyanate  
mit  
b) gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähige Gruppen aufweisenden Verbindungen, und gegebe-  
nenfalls unter Mitverwendung von  
c) Hilfs- und Zusatzstoffen

20 und Überführung des erhaltenen Polyisocyanatadditionsprodukts in eine wäßrige Lösung oder Dispersion  
während oder im Anschluß an die Polyadditionsreaktion herstellt,  
wobei als Aufbaukomponente b) ternäre oder quaternäre Ammoniumgruppen oder in derartige Gruppen  
überführbare Gruppen aufweisende Aufbaukomponenten (mit)verwendet werden, wobei die zumindest  
teilweise Überführung der in Salzgruppen der genannten Art überführbaren Gruppen während oder  
25 anschließend an die Polyaddition erfolgt, und gegebenenfalls unter Mitverwendung von Aufbaukomponen-  
ten a) und/oder b), welche innerhalb einer Polyetherkette vorliegende Ethylenoxyeinheiten aufweisen,  
wobei die Gesamtmenge derartiger hydrophiler Aufbaukomponenten so bemessen wird, daß in dem Poly-  
isocyanat-Polyadditionsprodukt eine die Löslichkeit oder Dispergierbarkeit in Wasser gewährleistende  
Menge an ternären oder quaternären Ammoniumgruppen, vorzugsweise von 2 bis 300 Milliäquivalenten  
30 pro 100 g Feststoff und gegebenenfalls an Ethylenoxidgruppen der genannten Art, vorzugsweise von 0 bis  
25 Gew.-%, vorliegen.

3. Emulsionspolymerisate gemäß den Ansprüchen 1 und 2, dadurch erhältlich, daß man als Aufbaukompo-  
nenten a) und/oder b) zumindest anteilig Acylharnstoffgruppen der Formel



40 in der R einen organischen Rest, vorzugsweise einen gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Kohlen-  
wasserstoffrest mit 1—35 C-Atomen, einen Arylrest mit 6—10 C-Atomen oder einen araliphatischen Rest  
mit 7—10 C-Atomen bedeutet, wobei bei Vorliegen von mehreren Resten R im gleichen Molekül nebenein-  
ander unterschiedliche Reste R vorliegen können, aufweisende Aufbaukomponenten verwendet.

4. Emulsionspolymerisate gemäß den Ansprüchen 1—3, dadurch erhältlich, daß man die Polymerisation des  
Monomergemisches aus A) und B) in Gegenwart von 10—70 Gew.-%, bezogen auf das Monomergem-  
45 isch, des kationisch modifizierten Polyurethans durchführt.

5. Emulsionspolymerisate gemäß den Ansprüchen 1—4, dadurch erhältlich, daß man die Emulsionspolymeri-  
sation in Gegenwart eines oligomeren nichtionogenen und/oder niedermolekularen kationischen Hilfs-  
emulgators durchführt.

6. Emulsionspolymerisate gemäß Anspruch 5, dadurch erhältlich, daß man den Hilfsemulgator in Mengen  
von 1—40 Gew.-%, vorzugsweise 3—20 Gew.-%, bezogen auf das kationisch modifizierte Polyurethan,  
50 einsetzt.

7. Emulsionspolymerisate gemäß den Ansprüchen 1—6, dadurch erhältlich, daß die Emulsionspolymerisa-  
tion mit wasserlöslichen, Radikale liefernden, nichtionogenen Peroxiden und/oder Azoverbindungen, gege-  
benenfalls als Redoxsystem, in Mengen von 0,1—5 Gew.-%, bezogen auf das Monomergemisch, initiiert  
55 wird.

8. Emulsionspolymerisate gemäß den Ansprüchen 1—7, dadurch gekennzeichnet, daß sie in Form kolloiddis-  
perser Lösungen mit mittleren Teilchendurchmessern von 15—200 nm vorliegen.

9. Emulsionspolymerisat gemäß den Ansprüchen 1—7, dadurch gekennzeichnet, daß sie in Form kolloiddis-  
perser Lösungen mit mittleren Teilchendurchmessern von 20—150 nm vorliegen.

60 10. Papierleimungsmittel, enthaltend ein Emulsionspolymerisat gemäß den Ansprüchen 1—9.

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft Emulsionspolymerisate, die dadurch erhältlich sind, daß man ein Monomergemisch  
65 aus

- A) 5—95 Gew.-% Acrylnitril Methacrylnitril und/oder gegebenenfalls substituiertem Styrol und  
B) 5—95 Gew.-% Acryl- und/oder Methacrylsäureester mit 1—12 C-Atomen im Alkoholrest,

wobei die Summe der Komponenten A) + B) 100 Gew.-% beträgt, in Gegenwart einer wäßrigen Lösung oder Dispersion eines wasserlöslichen oder -dispergierbaren, kationisch modifizierten Polyurethans emulgiert, und man die erhaltene Emulsion einer radikalisch initiierten Polymerisation unterwirft.

Die Emulsionspolymerisate finden vorzugsweise als Papierleimungsmittel und, zusammen mit üblichen Zusatzstoffen, in Papierleimungsmitteln Verwendung.

Es ist bekannt (vgl. DE-OS 24 00 490 und DE-OS 35 23 865), kationische Papierleimungsmittel in Form von wäßrigen Polyurethanlösungen oder -dispersionen bzw. -teildispersionen herzustellen. Diese Leimungsmittel sind dergestalt aufgebaut, daß neben einem hydrophoben Bestandteil hydrophile Elemente in Form von Ammoniumstrukturen im Polyurethan enthalten sind. Letztere verleihen dem Polyurethan Wasserlöslichkeit bzw. -dispergierbarkeit.

Besonders hervorzuheben ist die gute Leimungswirkung dieser kationischen Polyurethane auf der Oberfläche von Papiersorten, die kein Aluminiumsulfat als Hilfsstoff enthalten. Von großem Vorteil ist auch die praktisch verschwindende Schaumneigung dieser Polymerisate im Vergleich zu kationischen Polymeren auf der Basis von ethylenisch ungesättigten Monomeren, die in Form von radikalisch polymerisierten, kolloiddispersen Lösungen erhalten werden (vgl. EP 00 58 313 und DE-OS 34 01 573).

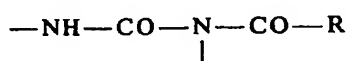
Als in die Komponente B) einsetzbare Acryl- und/oder Methacrylsäureester sind vorzugsweise solche geeignet, die mit (Meth)Acrylnitril und/oder gegebenenfalls substituiertem Styrol Copolymerisate mit Filmbindungs-temperaturen < 100° C bilden. Besonders bevorzugt sind (Meth)Acrylsäuremethyl-, n-butyl- und -2-ethylhexylester. Beispiele für substituierte Styrole [Komponente A)] sind: p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol, α-Chlorstyrol.

Die als Emulgator verwendete wäßrige Lösung oder Dispersion eines kationisch modifizierten Polyurethans ist durch Umsetzung von

- a) organischen Polyisocyanaten, gegebenenfalls unter Mitverwendung organischer Monoisocyanate mit
- b) gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähige Gruppen aufweisenden Verbindungen, gegebenenfalls unter Mitverwendung von
- c) Hilfs- und Zusatzstoffen

und Überführung des hergestellten Polyisocyanatadditionsprodukts in eine wäßrige Lösung oder Dispersion während oder im Anschluß an die Polyadditionsreaktion erhältlich, wobei als Aufbaukomponente b) ternäre oder quaternäre Ammoniumgruppen oder in derartige Gruppen überführbare Gruppen aufweisende Aufbaukomponenten (mit)verwendet werden, wobei die zumindest teilweise Überführung der in Salzgruppen der genannten Art überführbaren Gruppen während oder anschließend an die Polyaddition erfolgt, und gegebenenfalls unter Mitverwendung von Aufbaukomponenten a) und/oder b), welche innerhalb einer Polyetherkette vorliegende Ethylenoxyeinheiten aufweisen, wobei die Gesamtmenge derartiger hydrophiler Aufbaukomponenten so bemessen wird, daß in dem Polyisocyanat-Polyadditionsprodukt eine die Löslichkeit oder Dispergierbarkeit in Wasser gewährleistende Menge an ternären oder quaternären Ammoniumgruppen, vorzugsweise von 2 bis 300 Milliäquivalenten pro 100 g Feststoff, und gegebenenfalls an Ethylenoxidgruppen der genannten Art, vorzugsweise von 0 bis 25 Gew.-%, vorliegen.

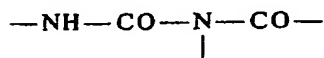
Bevorzugt werden als Aufbaukomponenten a) und/oder b) zumindest anteilig Acylharnstoffgruppen der Formel



(I)

in der R einen organischen Rest, vorzugsweise einen gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1–35 C-Atomen, einen Arylrest mit 6–10 C-Atomen oder einen araliphatischen Rest mit 7–10 C-Atomen bedeutet, wobei bei Vorliegen von mehreren Resten R im gleichen Molekül nebeneinander unterschiedliche Reste R vorliegen können, aufweisende Aufbaukomponente verwendet.

Bevorzugt entspricht die Gesamtmenge der eingebauten Struktureinheiten der Formel I einem Gehalt des Polyisocyanat-Additionsprodukts an acylierten Harnstoffgruppen der Formel



von 0,1–20 Gew.-%, bezogen auf Feststoff.

Die als polymerer Emulgator eingesetzten wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren kationischen Polyurethanverbindungen werden nach bekannten Verfahren hergestellt, wie sie beispielsweise in DE-OS 33 44 693 und den darin zitierten Literaturstellen beschrieben sind. Die besonders bevorzugten Acylharnstoffgruppen aufweisenden Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte werden nach Verfahren hergestellt, wie sie in DE-OS 35 23 856 beschrieben sind.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Emulgatoren kommen a) organische Polyisocyanate, gegebenenfalls unter Mitverwendung von monofunktionellen Isocyanaten, b) Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen, gegebenenfalls unter Mitverwendung von entsprechenden monofunktionellen Verbindungen und gegebenenfalls c) weitere Hilfs- und Zusatzmittel zum Einsatz.

Geeignete Aufbaukomponenten a) sind beispielsweise:

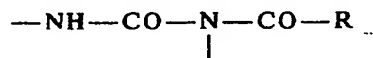
a1) Diisocyanate der Formel  $Q(NCO)_2$ , wobei Q einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen, einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen oder einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen bedeutet. Beispiele derartiger bevorzugt einzusetzender Diisocyanate sind Tetramethyldiisocyanat, Hexamethyldiisocyanat, Dodecamethyldiisocyanat, 1,4-Diisocyanatocyclohexan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan, 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan, 4,4'-Diisocyanato-dicyclohexylpropan-(2,2), 1,4-Diisocyanatobenzol, 2,4-Diisocyanato-toluol, 2,6-Diisocyanatotoluol, 4,4'-Diisocyanatodiphenyl-methan, 4,4'-Diisocyanatodiphenylpropan-(2,2), p-Xylylen-diisocyanat oder  $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetramethyl-m- oder p-xylylen-diisocyanat; sowie aus diesen Verbindungen bestehende Gemische.

Zu den Aufbaukomponenten a) gehören auch beispielsweise:

a2) die aus der Polyurethanchemie an sich bekannten, NCO-Gruppen aufweisenden Präpolymere, wie sie durch Umsetzung von einfachen Diisocyanaten der unter a1) beispielhaft genannten Art mit organischen Polyhydroxylverbindungen der nachstehend unter b1) beispielhaft genannten Art unter Einhaltung eines NCO/OH-Äquivalentverhältnisses von beispielsweise 1,2 : 1 bis 10 : 1, vorzugsweise 1,5 : 1 bis 2,5 : 1 erhalten werden können. Aus dem genannten Äquivalentverhältnis ist ersichtlich, daß unter "NCO-Präpolymeren" im Rahmen der Erfindung auch die sogenannten "Semipräpolymeren" zu verstehen sind, d. h. Gemische von überschüssigen, nicht umgesetzten Diisocyanaten mit echten NCO-Präpolymeren.

Zu den Aufbaukomponenten a) gehören außerdem beispielsweise

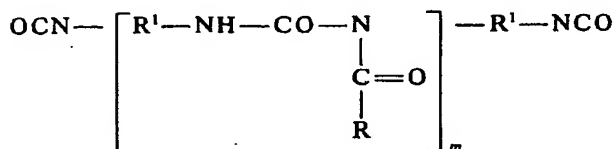
a3) Acylharnstoffgruppen der allgemeinen Formel



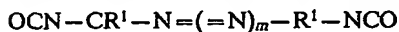
aufweisende Polyisocyanate. In dieser Formel hat R die bereits oben genannte Bedeutung.

Es ist grundsätzlich möglich, als Komponente a3) Polyisocyanate einzusetzen, die mehrere derartige Acylharnstoffgruppen aufweisen, wobei die einzelnen der Reste R der genannten Definition entsprechen, jedoch voneinander verschieden sein können.

Bei den Acylharnstoffgruppen aufweisenden Polyisocyanaten a3) kann es sich sowohl um vergleichsweise niedermolekulare als auch um höhermolekulare NCO-Präpolymere handeln. Die Herstellung der Aufbaukomponenten a3) erfolgt in Analogie zur Lehre der DE-OS 24 36 741 durch partielle Carbodiimidisierung der Isocyanatgruppen von organischen Polyisocyanaten der oben unter a1) und a2) beispielhaft genannten Art und Anlagerung von organischen Carbonsäuren  $R-COOH$  an die so hergestellten, Carbodiimid-modifizierten Polyisocyanate. Typische Beispiele geeigneter Aufbaukomponenten a3) sind beispielsweise Diisocyanate der allgemeinen Formel



die in der Weise hergestellt werden, daß man in einer ersten Stufe Carbodiimidgruppen von Diisocyanatcarbodiimiden der allgemeinen Formel



vollständig oder teilweise mit Carbonsäuren der allgemeinen Formel



gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Lösungsmittels bei Temperaturen von 25 bis 100°C reagieren läßt.

In diesen Formeln stehen

R für einen Rest der bereits oben bei der Definition von R genannten Art,

R<sup>1</sup> für einen zweiwertigen, gegebenenfalls Urethan-, Ester- und/oder Ethergruppen aufweisenden Kohlenwasserstoffrest, wie er durch Entfernung der endständigen Isocyanatgruppen aus einem einfachen organischen Diisocyanat oder einem Urethangruppen und gegebenenfalls Ether- oder Estergruppen aufweisenden NCO-Präpolymer erhalten wird, wobei bei Vorliegen von mehreren Resten R<sup>1</sup> im gleichen Molekül gleichzeitig

auch unterschiedliche, der genannten Definition entsprechende Reste  $R^1$  vorliegen können, und  $m$  für eine ganze oder (im statistischen Mittel) gebrochene Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise von 1 bis 4.

Die Herstellung der Diisocyanatocarbodiimide ist an sich bekannt und wird z. B. in den US-Patentschriften 28 40 589 und 29 41 966 sowie von P.W. Campbell und K.C. Smeltz in Journal of Organic Chemistry, 28, 2069 (1963) beschrieben. Besonders schonend und frei von Nebenprodukten lassen sich Diisocyanatocarbodiimide auch durch eine Heterogenkatalyse gemäß den deutschen Offenlegungsschriften 25 04 400 und 25 52 350 herstellen. Die Carbodiimidisierung von Diisocyanaten in Gegenwart sehr geringer Mengen an Phosphorinnoxid unter anschließender Blockierung des Katalysators mit Säurechloriden wird in der DE-OS 26 53 120 beschrieben.

Als Aufbaukomponente für die Carbodiimidgruppen aufweisenden Diisocyanate werden bevorzugt aromatische Diisocyanate der oben unter a1) beispielhaft genannten Art eingesetzt.

Geeignete Carbonsäuren der Formel  $R-COOH$  sind beispielsweise Essigsäure, Propionsäure, Hexancarbonsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Benzoesäure, Phenyllessigsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, 10-Undecensäure, Ölsäure oder Linolsäure. Grundsätzlich ist es auch möglich, andere Monocarbonsäuren einzusetzen, die nicht der oben gemachten Definition von  $R$  entsprechen, wie z. B. Chloressigsäure, Cyclohexancarbonsäure, Abietinsäure, 4-Dimethylaminobenzoesäure oder auch Monoester oder Monoamide von Dicarbonsäuren wie Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Phthalsäure mit einwertigen Alkoholen oder Aminen. Grundsätzlich können auch beliebige Gemische der beispielhaft genannten Säuren der allgemeinen Formel  $R-COOH$  eingesetzt werden. Die Menge der eingesetzten Säuren wird so bemessen, daß pro Mol Carbodiimidgruppen 0,2 bis 1,2, vorzugsweise 0,5 bis 1,2 Mol an Carboxylgruppen im Reaktionsgemisch vorliegen.

Die Herstellung der ebenfalls als Aufbaukomponente a3) geeigneten, Acylharnstoffgruppen aufweisenden NCO-Prepolymeren kann beispielsweise entweder durch Umsetzung der bereits genannten, Acylharnstoffgruppen aufweisenden Polyisocyanate auf Basis niedermolekularer Diisocyanate mit unterschüssigen Mengen an Polyhydroxylverbindungen der nachstehend unter b1) und/oder b2) beispielhaft genannten Art oder durch partielle Carbodiimidisierung von NCO-Präpolymeren der oben unter a2) beispielhaft genannten Art und anschließender Umsetzung der Carbodiimidisierungsprodukte mit Carbonsäuren  $R-COOH$  in Analogie zu den oben gemachten Ausführungen erfolgen.

Weitere mögliche Aufbaukomponenten a) sind auch beispielsweise a4) hydrophil modifizierte Polyisocyanate, beispielsweise seitenständige Polyetherketten mit eingebauten Ethylenoxideinheiten aufweisende Diisocyanate gemäß US-PS 39 20 598. Die Mitverwendung derartiger, hydrophil modifizierter Polyisocyanate ist jedoch weniger bevorzugt, da die hydrophilen Gruppen vorzugsweise über die nachstehend näher beschriebene Aufbaukomponente b) eingebaut werden.

Grundsätzlich ist es auch möglich, die beispielhaft genannten Aufbaukomponenten a1) bis a4) in Kombination mit höherfunktionellen niedermolekularen Polyisocyanaten wie beispielsweise dem Umsetzungsprodukt von 3 Mol 2,4-Diisocyanatotoluol mit einem Mol Trimethylolpropan und/oder in Kombination mit monofunktionellen Isocyanaten wie Phenylisocyanat, Hexylisocyanat oder n-Dodecylisocyanat einzusetzen. Auch der Einsatz von monofunktionellen, Polyetherketten mit eingebauten Ethylenoxideinheiten aufweisenden Isocyanaten der beispielsweise in den US-Patentschriften 39 20 598 bzw. 42 37 267 genannten Art ist prinzipiell möglich. Bei Verwendung derartiger monofunktioneller Isocyanate ist jedoch im allgemeinen, insbesondere bei der Herstellung von hochmolekularen Polyurethanen, durch gleichzeitige Mitverwendung von höher als difunktionellen Aufbaukomponenten ein vorzeitiger Kettenabbruch zu verhindern. Vorzugsweise werden difunktionelle Isocyanate der oben beispielhaft genannten Art als Aufbaukomponente a) verwendet.

Geeignete Aufbaukomponenten b) sind beispielsweise

b1) die aus der Polyurethanchemie bekannten Polyhydroxypolyester oder -polyether des Molekulargewichtsbereichs 400 bis 4000, vorzugsweise die entsprechenden difunktionellen Verbindungen, wie sie in an sich bekannter Weise durch Umsetzung von mehrbasischen Säuren, insbesondere difunktionellen Säuren wie z. B. Adipinsäure, Phthalsäure, Tetrahydrophthalsäure und/oder Hexahydrophthalsäure mit überschüssigen Mengen an mehrwertigen Alkoholen, vorzugsweise zweiwertigen Alkoholen der nachstehend unter b2) beispielhaft genannten Art bzw. durch Alkoxylierung geeigneter Startermoleküle wie z. B. Wasser, Ammoniak, Anilin oder den nachstehend unter b2) beispielhaft genannten mehrwertigen Alkoholen mit Alkylloxiden wie z. B. Ethylenoxid und/oder Propylenoxid zugänglich sind.

Geeignete Aufbaukomponenten b) sind weiterhin beispielsweise

b2) mehrwertige Alkohole, insbesondere zweiwertige Alkohole des Molekulargewichtsbereichs 62 bis 399, insbesondere die entsprechenden Alkanpolyole wie z. B. Ethylenglykol, Propylenglykol, Tetramethylendiol, Hexamethylendiol, Glycerin, Trimethylolpropan oder Trimethylolethan oder auch niedermolekulare, Ethergruppen aufweisende Alkohole wie z. B. Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol oder Tripropylenglykol. Beliebige Gemische derartiger Alkohole können ebenfalls eingesetzt werden.

Geeignete Aufbaukomponenten b) sind weiterhin beispielsweise

b3) mindestens zwei aminische oder hydrazinische Aminogruppen aufweisende Verbindungen des Molekulargewichtsbereichs 32 bis 400, wie z. B. Ethylendiamin, Hexamethylendiamin, Isophorondiamin, 2,4-Diaminotoluol, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, Diethylentriamin, Triethylentetra-

min, Hydrazin bzw. Hydrazinhydrat. Derartige Aufbaukomponenten können auch in blockierter Form, d. h. insbesondere in Form der entsprechenden Ketimine bzw. Ketazine (Umsetzungsprodukte mit einfachen Ketonen wie Aceton, Methylethylketon oder Methylisobutylketon) eingesetzt werden. Bei Verwendung derartiger blockierter Kettenverlängerungsmittel erfolgt erst unter dem hydrolytischen Einfluß des Dispergierwassers eine Freisetzung der mit Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen.

Weitere als Aufbaukomponente b) geeignete Verbindungen sind beispielsweise

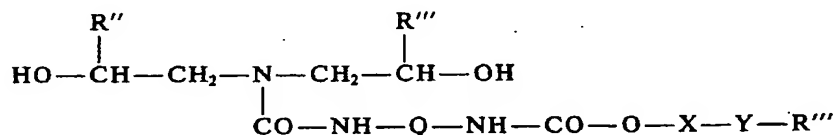
b4) ionische Aufbaukomponenten oder potentielle ionische Aufbaukomponenten, die im allgemeinen ein Molekulargewicht von 60 bis 400, vorzugsweise 89 bis 400 aufweisen, und die neben mindestens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppe mindestens eine ternäre oder quaternäre Ammoniumgruppe oder in eine derartige Gruppe überführbare Gruppe aufweisen. Hierzu gehören beispielsweise tertiären Aminstickstoff aufweisende Aminoalkohole, deren tertiäre Stickstoffatome während oder nach Beendigung der Isocyanat-Polyadditionsreaktion durch Neutralisation oder Quaternierung zumindest teilweise in ternäre oder quaternäre Ammoniumgruppen überführt werden können, wie beispielsweise N-Methyl-diethanolamin, N-Butyl-diethanolamin, N-Methyl-diisopropanolamin, N-Ethyl-diethanolamin, N-Ethyl-diisopropanolamin oder N,N'-Bis-(2-hydroxyethyl)-perhydropyrazin oder auch entsprechende einwertige Alkohole wie z. B. N,N-Dimethylethanolamin, 2-(2-Dimethylamino-ethoxy)-ethanol, N,N-Diethylethanolamin, 2-(2-Diethyl-amino-ethoxy)-ethanol, N,N-Di-n-butyl-amino-ethanol, N-(3-Hydroxypropyl)-dimethylamin, N-(2-Hydroxypropyl)-dimethylamin, 1-Diethylamino-2-propanol oder 1,3-Bis-(dimethylamino)-2-propanol. Hierzu gehören ferner analoge Aufbaukomponenten mit mindestens einer tert. Aminogruppe, d. h. potentiellen ternären oder quaternären Ammoniumgruppe, die anstelle der Hydroxylgruppe bzw. der Hydroxylgruppen mindestens eine primäre oder sekundäre aminische oder hydrazinische Aminogruppe aufweisen, wie z. B. N-Methyl-bis-(3-aminopropyl)-amin, N-Methyl-bis-(2-aminoethyl)-amin oder N,N',N''-Trimethyl-diethylentriamin, ferner monofunktionelle Verbindungen wie z. B. 1-Amino-2-diethylamino-ethan, 1-Amino-3-dimethylaminopropan, 1-Amino-3-diethylamino-propan oder N,N-Dimethylhydrazin.

Der Einbau der ionischen Gruppen, d. h. der ternären bzw. quaternären Ammoniumgruppen erfolgt vorzugsweise unter Mitverwendung von tert. Aminogruppen aufweisenden Aufbaukomponenten unter anschließender Überführung der tert. Aminogruppen in die entsprechenden Ammoniumgruppen durch Neutralisation mit anorganischen oder organischen Säuren wie z. B. Salzsäure, Schwefelsäure, Essigsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Milchsäure, Weinsäure, Oxalsäure, N-Methyl-N-(methylaminocarbonyl)-aminomethansulfonsäure, Ameisensäure oder Phosphorsäure oder durch Quaternierung mit geeigneten Quaternierungsmitteln, z. B. Alkylhalogenide, Epihalogenhydrine, Monoepoxide, insbesondere Methylchlorid, Methyljodid, Dimethylsulfat, Benzylchlorid, Chloressigsäureethylester oder Bromacetamid. Weitere Beispiele geeigneter Neutralisations- oder Quaternierungsmittel sind in der DE-OS 28 27 156 offenbart. Grundsätzlich kann diese Neutralisation oder Quaternierung der tert. Stickstoff aufweisenden Aufbaukomponenten auch vor oder während der Isocyanat-Polyadditionsreaktion erfolgen, obwohl dies weniger bevorzugt ist. Es ist auch möglich, ternäre bzw. quaternäre Ammoniumgruppen in die Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte über tert. Aminogruppen aufweisende, als Aufbaukomponente b1) eingesetzte Polyetherpolyole unter anschließender Neutralisation bzw. Quaternierung der tert. Aminogruppen einzuführen. Auch dies ist jedoch keine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Bei allen Varianten des Verfahrens werden die Menge der tert. Aminogruppen bzw. Ammoniumgruppen aufweisenden Aufbaukomponenten bzw. der Neutralisations- oder Quaternierungsgrad so gewählt, daß in den erfindungsgemäßen Verfahrensprodukten 2 bis 300, vorzugsweise 2 bis 200, und besonders bevorzugt 5 bis 100 Milliäquivalente pro 100 g Feststoff an ternären bzw. quaternären Ammoniumgruppen vorliegen.

Erfindungsgemäß als Aufbaukomponente b) geeignet sind weiterhin beispielsweise

b5) innerhalb von Polyetherketten eingebaute Ethylenoxideinheiten aufweisende ein- oder zweiwertige Alkohole. Hierzu gehören beispielsweise Verbindungen der allgemeinen Formel



in welcher

- Q für einen zweiwertigen Rest steht, wie er durch Entfernung der Isocyanatgruppen aus einem Diisocyanat der Formel  $\text{Q}(\text{NCO})_2$  der vorstehend unter a1) genannten Art erhalten wird,  
 R'' für Wasserstoff oder einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise für Wasserstoff oder eine Methylgruppe, steht,  
 R''' für einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise einen unsubstituierten Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht,  
 X für einen Rest steht, wie er durch Entfernung des endständigen Sauerstoffatoms von einer Polyalky-

lenoxidskette mit 5 bis 90, vorzugsweise 20 bis 70 Kettengliedern erhalten wird, welche zumindest zu 40%, vorzugsweise zumindest zu 65% aus Ethylenoxideinheiten bestehen und die neben Ethylenoxideinheiten auch Propylenoxid-, Butylenoxid- oder Styroloxid-Einheiten darstellen können, wobei unter den letztgenannten Einheiten Propylenoxideinheiten bevorzugt sind, und

Y für Sauerstoff oder  $-NR^{IV}-$  steht, wobei  $R^{IV}$  bezüglich seiner Definition  $R'''$  entspricht.

Die Herstellung der Verbindungen der letztgenannten Formeln kann gemäß den Verfahrensweisen der US-PS 39 05 929 oder der US-PS 41 90 566 erfolgen.

Weitere bevorzugte hydrophile Einbaukomponenten b5) sind Verbindungen der allgemeinen Formel



wobei

X, Y und  $R'''$  die bereits genannte Bedeutung haben.

Bei Mitverwendung derartiger, monofunktioneller, nichtionisch hydrophiler Polyether kann es oftmals von Vorteil sein, durch Mitverwendung von mehr als difunktionellen Aufbaukomponenten einen vorzeitigen Kettenabbruch zu verhindern. Die monofunktionellen Polyether der zuletzt genannten allgemeinen Formel werden nach an sich bekannten Verfahren, wie sie beispielsweise in den US-Patentschriften 39 05 929, 41 90 566 oder 42 37 264 beschrieben sind, hergestellt.

Weitere geeignete Aufbaukomponenten b) sind

b6) Aminoalkohole des Molekulargewichtsbereichs 61 bis 300, die keinen tert. Stickstoff aufweisen, wie z. B. Ethanolamin, Propanolamin, Diethanolamin oder Dipropanolamin.

Weitere geeignete Aufbaukomponenten b) sind

b7) Acylharnstoffgruppen aufweisende, mehrwertige, vorzugsweise zweiwertige Alkohole, wie sie beispielsweise durch Umsetzung der unter a3) beispielhaft genannten Acylharnstoffgruppen aufweisenden Diisocyanate, insbesondere jenen auf Basis niedermolekularer Ausgangsdiisocyanate mit den unter b1), b2) und/oder b6) beispielhaft genannten Verbindungen unter Einhaltung eines OH/NCO-Verhältnisses von 1,2 : 1 bis 30 : 1, beziehungsweise bei Verwendung der Aminoalkohole b6) eines  $NH_2/NCO$ -Verhältnisses von 0,6 : 1 bis 1,2 : 1 oder, bevorzugt, durch Umsetzung der bei der Erläuterung der Komponente a3) genannten Carbodiimidgruppen aufweisenden Polyisocyanate, vorzugsweise Diisocyanate auf Basis niedermolekularer Ausgangsisocyanate mit den genannten Polyhydroxylverbindungen unter Einhaltung eines OH/NCO-Äquivalentverhältnisses von 1,2 : 1 bis 30 : 1, beziehungsweise bei Verwendung der Aminoalkohole b6) eines  $NH_2/NCO$ -Verhältnisses von 0,6 : 1 bis 1,2 : 1 und anschließende Umsetzung der Umsetzungsprodukte mit Carbonsäuren  $R-COOH$  im Sinne der oben gemachten Ausführungen erhalten werden können. Im Falle der Verwendung von Hydroxylgruppen aufweisenden Ausgangsmaterialien b1 und/oder b2 erfolgt die Umsetzung der Polyhydroxylkomponente mit der Isocyanatkomponente jeweils vorzugsweise unter Einhaltung eines OH/NCO-Äquivalentverhältnisses von 1,5 : 1 bis 15 : 1 und insbesondere von 1,5 : 1 bis 3 : 1. Die Herstellung der Hydroxylgruppen aufweisenden Aufbaukomponenten b7) bzw. der zu ihrer Herstellung verwendeten Zwischenprodukte mit Carbodiimidgruppen erfolgt im allgemeinen im Temperaturbereich von 25 bis 130°C, vorzugsweise von 50 bis 120°C, gegebenenfalls in Anwesenheit eines inerten Lösungsmittels der in DE-OS 27 14 293 beispielhaft genannten Art. Bezüglich der Einzelheiten der Herstellung derartiger, Acylharnstoffgruppen aufweisender Polyhydroxyverbindungen sei im übrigen auf diese Vorveröffentlichung verwiesen.

Schließlich ist als weitere geeignete Aufbaukomponente b)

b8) Wasser zu nennen, welches die Doppelfunktion der kontinuierlichen Phase der erfindungsgemäßen Dispersion einerseits und die eines Kettenverlängerungsmittels andererseits übernehmen kann. Vorzugsweise werden im Sinne der Isocyanat-Additionsreaktion difunktionelle Aufbaukomponenten b) eingesetzt. Es ist jedoch, wie bereits ausgeführt, auch möglich, monofunktionelle Aufbaukomponenten b), insbesondere der unter b4) oder b5) genannten Art oder, zwecks Erreichens einer gegebenenfalls erwünschten Molekülverzweigung, höher als difunktionelle Aufbaukomponenten b) einzusetzen.

Zu den gegebenenfalls mit einzusetzenden Hilfs- und Zusatzmitteln c) gehören beispielsweise

c1) Lösungsmittel, die gegebenenfalls beim Aufbau der Polyurethane mitverwendet werden. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise Toluol, Xylol, Aceton, Methylglykolacetat, Ethylglykolacetat, Propylenglykolmonomethyletheracetat, Butylacetat, N-Methylpyrrolidon, Essigsäureethylester oder Methylethylketon. Vorzugsweise werden mit Wasser mischbare Lösungsmittel wie Aceton oder N-Methylpyrrolidon verwendet.

Weitere gegebenenfalls mitzuverwendende Hilfs- und Zusatzmittel c) sind beispielsweise

c2) einerseits Verbindungen, die mit Isocyanatgruppen unter Bildung von acylierten Aminogruppen reagieren und andererseits Verbindungen, die mit derartigen acylierten Aminogruppen im Sinne einer Kondensationsreaktion zur Umsetzung befähigt sind. Zu den erstgenannten Verbindungen gehören beispielsweise Ammoniak oder Harnstoff, zu den letztgenannten Verbindungen gehören beispielsweise beliebige Aldehyde, insbesondere Formaldehyd.

Weitere, gegebenenfalls mitzuverwendende Hilfs- und Zusatzmittel c) sind beispielsweise

c3) beliebige aus der Polyurethanchemie an sich bekannte Beschleuniger für die Isocyanat-Polyadditionsreaktion. Im allgemeinen ist die Mitverwendung dieser Katalysatoren jedoch nicht erforderlich.

Die Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Emulgatoren kann nach beliebigen Methoden des Standes der Technik erfolgen, wie sie z. B. in der DE-OS 35 23 856 angegeben sind.

Vorzugsweise führt man die Polymerisation des Monomergemisches aus A) und B) in Gegenwart von 10–70 Gew.-%, bezogen auf das Monomergemisch des kationisch modifizierten Polyurethans durch.

Besonders bevorzugt beträgt das Gewichtsverhältnis zwischen dem kationisch modifizierten Polyurethan und dem Monomergemisch aus A) und B) 1 : 4 bis 1 : 1.

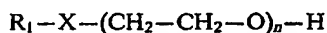
Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Emulsionspolymerisat als kolloiddisperse Lösung mit mittlerem Teilchendurchmesser von vorzugsweise etwa 15 bis etwa 200 nm, besonders bevorzugt 20–150 nm, erhalten.

Für die Emulgierung reicht es im allgemeinen aus, wenn man die kationische Polyurethanverbindung ohne weitere Zusätze für die Emulsionspolymerisation einsetzt. In manchen Fällen erweist es sich jedoch als recht günstig, wenn man zusammen mit dem polymeren kationischen Emulgator oligomere nichtionogene und/oder niedermolekulare kationische Hilfsemulgatoren, vorzugsweise in Mengenverhältnissen von 1 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 20 Gew.-%, bezogen auf den kationischen Polyurethan-Emulgator, einsetzt.

Als nichtionogene Hilfsemulgatoren eignen sich Umsetzungsprodukte von aliphatischen, araliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Carbonsäuren, Alkoholen, Phenolderivaten bzw. Aminen mit Epoxiden wie z. B. Ethylenoxid.

Beispiele dafür sind Umsetzungsprodukte von Ethylenoxid mit Carbonsäuren wie z. B. Laurinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, den Carbonsäuren des Ricinusöls, Abietinsäure, mit längerkettigen Alkoholen wie Oleylalkohol, Laurylalkohol, Stearylalkohol, mit Phenolderivaten wie z. B. substituierten Benzyl-, Phenylphenolen, Nonylphenol und mit längerkettigen Aminen wie z. B. Dodecylamin und Stearylamin. Bei den Umsetzungsprodukten mit Ethylenoxid handelt es sich um Oligo- bzw. Polyether mit Polymerisationsgraden zwischen 2 und 100, vorzugsweise von 5 bis 50.

Bevorzugte nichtionogene Emulgatoren entsprechen der Formel



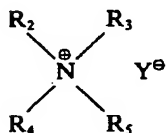
worin

X O, NH oder COO bedeutet,

R<sub>1</sub> ein aliphatischer, cycloaliphatischer, araliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 6–20 C-Atomen ist, und

n eine ganze Zahl  $\geq 2$  ist.

Bevorzugte kationische Hilfsemulgatoren entsprechen der Formel



wobei

R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> Aliphatische bzw. araliphatische Kohlenwasserstoffreste mit 6 bis 20 C-Atomen,

R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> niedere aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 6 C-Atomen und

Y<sup>⊖</sup> ein Halogenidion darstellen.

Beispielhaft sei Benzyl-dodecyl-dimethyl-ammoniumchlorid genannt.

Als Initiatoren für die Emulsionspolymerisation kommen bevorzugt wasserlösliche, Radikale liefernde, nicht-ionogene Peroxide wie Wasserstoffperoxid und t-Butylhydroperoxid sowie wasserlösliche Azoverbindungen, wie sie z. B. in der DE-OS 28 41 045 beschrieben sind, in Betracht. Weiterhin sind Redoxsysteme geeignet, die aus peroxidischen Initiatoren und Reduktionsmitteln wie Aminen, Polyaminen, Thioharnstoff, Eisen-II-Salzen usw. bestehen. Als Initiatoren kommen auch wasserunlösliche Initiatoren, wie Azoisobutyronitril und Benzoylperoxid in Betracht. Letztere sind dann praktisch nur in der organischen Phase gelöst. Die genannten Initiatoren werden in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,3 bis 3,0 Gew.-%, bezogen auf das Monomergemisch, hinzugegeben.

Zur Regulierung der Molekulargewichte der Polymeren können noch übliche Regler eingesetzt werden, z. B.



n-Dodecylmercaptan, t-Dodecylmercaptan, Diisopropylxanthogendisulfid, Thioglykol und Thioglycerin. Sie werden in Mengen von 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Monomermischung, zugegeben.

Die Emulsionspolymerisation im wäßrigen Medium kann nach bekannten Polymerisationsverfahren sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich oder im Zulaufverfahren durchgeführt werden.

Besonders bevorzugt sind das kontinuierliche und das Zulaufverfahren. Bei letzterem wird unter Stickstoffatmosphäre Wasser zusammen mit einem Teil oder dem gesamten Emulgatorsystem und gegebenenfalls einem Teil des Monomergemisches vorgelegt, auf die bevorzugte Polymerisationstemperatur von 20 bis 150°C, besonders bevorzugt 50 bis 100°C, erhitzt und das Monomergemisch sowie der Initiator und gegebenenfalls Emulgator innerhalb von 0,5 bis 10 Stunden, bevorzugt 1 bis 6 Stunden, zugetropft.

Nach einiger Zeit wird nachaktiviert und die Reaktion bis zu einem Umsatz von ca. 99,0% bis 99,9 Gew.-% vervollständigt. Das Gewichtsverhältnis Emulgator zu Polymer beträgt hierbei 1 : 9 bis 7 : 3, vorzugsweise 1 : 4 bis 1 : 1. Restmonomere sowie eventuell noch vorhandene organische Lösungsmittel werden im Anschluß an die Emulsionspolymerisation im Vakuum destillativ entfernt. Danach wird soviel Wasser zugesetzt, bis eine ca. 10 bis 35 gew.-%ige wäßrige kolloiddisperse Lösung resultiert. Die Viskosität dieser Dispersionen, gemessen in einem Rotationsviskosimeter bei 20°C, liegt im allgemeinen unterhalb von 50 mPa.s. Die mittels Laser-Streulicht-Spektroskopie gemessenen mittleren Teilchendurchmesser liegen je nach Reaktionsbedingungen zwischen 15 und 200 nm, vorzugsweise zwischen 20 und 150 nm. Dispersionen mit Teilchengrößen unter 50 nm erscheinen transparent, während solche mit größeren Teilchen trüber erscheinen. Auch die Stabilität der Dispersionen mit Teilchengrößen unter 100 nm ist besser als die mit Teilchengrößen über 100 nm, was z. B. durch thermische Belastung bei Temperaturen über 80°C gezeigt werden kann. Bei grobteiligeren Dispersionen ist meist der Anteil an Sedimenten erheblich höher als bei feinteiligen.

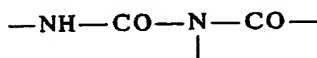
Die Stabilität der erfindungsgemäßen kolloiddispersen Leimungsmittel wird auch durch Pfropfanteile des Polymeren auf den in relativ großen Mengen vorhandenen polymeren Emulgator erhöht. Solche Pfropfreaktionen, die durch Übertragungsreaktionen durch den Emulgator ausgelöst werden, sind in der Literatur bekannt (vgl. H. Gerrens, Fortschritte der Hochpolymer-Forschung, Band I, (1959) S. 300).

Die erfindungsgemäßen Leimungsmittel für Papier sind nach allen bei der Papierherstellung für die Oberflächen- und Masseleimung gebräuchlichen Arbeitsmethoden einsetzbar.

#### Herstellung der kationischen Emulgatoren auf Polyurethanbasis

##### Beispiel 1 (Emulgator A)

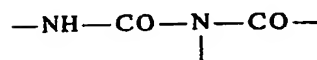
Die Herstellung der wäßrigen Dispersion des kationischen Emulgators erfolgte analog Beispiel 1 der DE-OS 35 23 856 unter Verwendung der dort angegebenen Ausgangskomponenten. Es wurde eine feinteilige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 38,6 Gew.-%, einem Gehalt an quartären Ammoniumgruppen von 80 mÄqu/100 g Feststoff sowie einem Gehalt an acylierten Harnstoffgruppen



von 6,7%, bezogen auf Feststoff, erhalten.

##### Beispiel 2 (Emulgator B)

Die Herstellung der wäßrigen Dispersion des kationischen Emulgators erfolgte analog Beispiel 1 der DE-OS 35 23 856 unter Verwendung der dort angegebenen Ausgangskomponenten. Anstelle von N-Methyldiethanolamin wurde 1,3-Bis(dimethylamino)propanol eingesetzt. Es wurde eine feinteilige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 30,6 Gew.-%, einem Gehalt an quartären Ammoniumgruppen von 100 mÄqu/100 g Feststoff sowie einem Gehalt an acylierten Harnstoffgruppen



von 10,6%, bezogen auf Feststoff, erhalten.

##### Beispiele 3 bis 5

In einem 40 l-Rührautoklaven werden 15 660 g entionisiertes Wasser vorgelegt. Danach wird unter Stickstoffatmosphäre gründlich ausgekocht und auf 65°C abgekühlt. Danach werden die Emulsionen I (vgl. Tabelle 1) unter Luftausschluß zur Vorlage hinzugegeben. Anschließend werden 10 g 35%iges Wasserstoffperoxid in 50 g entionisiertem Wasser zudosiert. Nach ca. 30 Minuten werden die Monomermischungen II und die Initiatormischungen III in ca. 4 Stunden zudosiert. Danach wird noch 2 bis 5 Stunden nachgerührt, anschließend wird mit den Lösungen IV nachaktiviert und noch ca. 2 bis 10 Stunden nachpolymerisiert. Danach werden im Wasserstrahlvakuum bei ca. 200 mbar ca. 1,5 bis 2 l eines Gemisches aus Wasser und Restmonomeren abdestilliert und durch dieselbe Menge entionisiertes Wasser ersetzt. Die physikalisch-chemischen Eigenschaften der so erhaltenen kolloiddispersen Lösungen sind ebenfalls in Tabelle 1 verzeichnet.

# OS 37 18 520

## Beispiele 6 bis 8

In einem 40 l-Rührautoklaven werden 12 320 g entionisiertes Wasser vorgelegt. Danach wird unter Stickstoffatmosphäre gründlich ausgekocht und auf 70°C abgekühlt. Danach werden die Emulsionen I (vgl. Tabelle 2) unter Luftausschluß zur Vorlage hinzugegeben. Anschließend werden gleichzeitig 10 g t-Butylhydroperoxid und eine Lösung von 4 g Rongalit C in 100 g entionisiertem und entgastem Wasser zudosiert. Nach ca. 30 Minuten werden die Monomermischungen II, die Initiatormischungen III und die wäßrigen Rongalit-Lösungen IV in ca. 4 Stunden zudosiert. Danach wird noch 2 bis 5 Stunden nachgerührt, anschließend wird mit den Lösungen V und VI nachaktiviert und noch ca. 2 bis 10 Stunden nachpolymerisiert. Danach werden im Wasserstrahlvakuum bei ca. 200 mbar ca. 1,5 bis 2 l eines Gemisches aus Wasser und Restmonomeren abdestilliert und durch dieselbe Menge entionisiertes Wasser ersetzt. Die physikalisch-chemischen Eigenschaften der so erhaltenen kolloiddispersen Lösungen sind ebenfalls in Tabelle 2 verzeichnet.

Tabelle 1

		Beispiel 3	4	5
20	I. Emulgator A [g]	6480	6480	6480
	Acrylnitril [g]	200	250	300
	Acrylsäure-n-butylester [g]	300	250	200
	Milchsäure [g]	200	200	200
25	II. Acrylnitril [g]	1800	2250	2700
	Acrylsäure-n-butylester [g]	2700	2250	1800
	III. Wasserstoffperoxid (35%) [g]	100	100	100
	entionisiertes Wasser [g]	2000	2000	2000
30	IV. Wasserstoffperoxid (35%) [g]	20	20	20
	entionisiertes Wasser [g]	500	500	500
	Konzentration [Gew.-%]	24,5	24,9	24,8
	Viskosität bei 23°C [mPa.s]	<50	<50	<50
	pH-Wert	3,5	4,0	3,8
35	mittlerer Teilchendurchmesser [nm]	35	51	51

Tabelle 2

		Beispiel 6	7	8
40	I. Emulgator B [g]	7360	7360	7360
45	Acrylnitril [g]	260	—	—
	Styrol [g]	—	260	—
	Methacrylsäuremethylester [g]	—	—	260
	Acrylsäure-n-butylester [g]	260	260	260
	Milchsäure [g]	200	200	200
50	II. Acrylnitril [g]	2360	—	—
	Styrol [g]	—	2360	—
	Methacrylsäuremethylester [g]	—	—	2360
	Acrylsäure-n-butylester [g]	2360	2360	2360
55	III. t-Butylhydroperoxid [g]	120	120	120
	entionisiertes Wasser [g]	2000	2000	2000
	IV. Rongalit C [g]	20	20	20
	entionisiertes Wasser [g]	2000	2000	2000
60	V. t-Butylhydroperoxid [g]	20	20	20
	entionisiertes Wasser [g]	500	500	500
	VI. Rongalit C [g]	4	4	4
	entionisiertes Wasser [g]	100	100	100
65	Konzentration [Gew.-%]	25,6	26,4	26,9
	Viskosität bei 23°C [mPa.s]	50	50	50
	pH-Wert	4,1	4,1	4,1
	mittlerer Teilchendurchmesser [nm]	63	107	64

## Anwendungsbeispiel 1

Dieses Beispiel zeigt die Verwendbarkeit der beschriebenen Leimungsmittel in der Papiermasse.

In einem Papierstoff aus 50 Gew.-% gebleichtem Birkensulfat, 50 Gew.-% gebleichtem Kiefernulfatzellstoff und 25% Kreideeintrag (Mahlgrad 35° SR) werden bei einer Stoffdicke von 0,5 Gew.-% und einem pH-Wert von 7,2 unter Rühren 0,5 bis 1,0 Gew.-% Leimungsmittel (Wirksubstanz, bezogen auf trockenen Zellstoff) zugesetzt. Sofort anschließend werden auf einem Laborblattbildner Papierblätter gebildet, die bei 100°C getrocknet werden und ein Flächengewicht von ca. 80 g/m<sup>2</sup> besitzen.

Die Leimungswirkung wird durch die einseitige Wasseraufnahme, den sogenannten Cobb-Test nach DIN 53 132, bestimmt, Prüfzeit 60 Sekunden. Zum Vergleich wird das wäßrig gelöste Leimungsmittel von Beispiel 2 der vorliegenden Anmeldung eingesetzt.

Tabelle 3

Leimungsmittel aus Beispiel	Cobb <sub>60</sub> in g/m <sup>2</sup> bei Zusatz von				
	0,5	0,6	0,7	0,8	1,0
	Gew.-% Leimungsmittel (bezogen auf Wirksubstanz) zur Papiermasse:				
3	41	26,7	26,4	23,8	—
4	38	25,9	24,1	23,1	—
5	37	25,2	22,8	22,4	—
6	36	24,8	—	22,1	21,0
7	42	30,5	26,1	24,8	—
Vergleich (Beispiel 2)	101	93	—	76	49

Ohne Leimungsmittel beträgt der Cobb-Wert > 135 g/m<sup>2</sup>.

## Anwendungsbeispiel 2

Dieses Beispiel zeigt wiederum die Verwendbarkeit der beschriebenen Leimungsmittel in der Papiermasse. In einem Papierstoff aus 50 Gew.-% gebleichtem Birkensulfat, 50 Gew.-% gebleichtem Kiefernulfatzellstoff und 25% Clay-Eintrag (Mahlgrad 30° SR) werden bei einer Stoffdicke von 0,5 Gew.-% und einem pH-Wert von 7,0 unter Rühren 0,5 bis 1,0 Gew.-% Leimungsmittel (Wirksubstanz bezogen auf trockenen Zellstoff) zugesetzt.

Sofort anschließend werden auf einem Laborblattbildner Papierblätter gebildet, die bei 100°C getrocknet werden und ein Flächengewicht von ca. 80 g/m<sup>2</sup> besitzen.

Die Leimungswirkung wird wiederum durch den Cobb-Test bestimmt. Zum Vergleich wird wieder das wäßrig gelöste Leimungsmittel von Beispiel 2 eingesetzt.

Tabelle 4

Leimungsmittel aus Beispiel	Cobb <sub>60</sub> in g/m <sup>2</sup> bei Zusatz von			
	0,5	0,6	0,8	1,0
	Gew.-% Leimungsmittel (bezogen auf Wirksubstanz) zur Papiermasse:			
5	58	39	29,2	25,8
6	61	40	28,7	26,1
7	63	44	33,1	27,8
Vergleich (Beispiel 2)	110	98	83	62

Ohne Leimungsmittel beträgt der Cobb-Wert > 137 g/m<sup>2</sup>.

## Anwendungsbeispiel 3

Dieses Beispiel zeigt die praktisch verschwindende Schaumneigung der erfindungsgemäßen Leimungsmittel im Vergleich zu den Leimungsmitteln M und N, die den Leimungsmitteln 3 und 10 der EP-OS 00 58 313

# OS 37 18 520

entsprechen. Die Schaumneigung wird dabei in Abwesenheit von Additiven wie z. B. zusätzlichen Emulgatoren und Entschäumern gemessen.

0,4 Gew.-% Wirksubstanz werden dabei in einer Leimungsflotte aus 5 Gew.-% handelsüblicher Stärke (Perfectamyl A 4692®) gelöst und auf 60°C erwärmt. 200 ml dieser Leimungsflotte werden aus einem Aluminiumgefäß, das an seiner Unterseite eine kreisförmige Öffnung von 4 mm Durchmesser (Ford-Becher) besitzt, aus einer Höhe von 60 cm im freien Fall in ein graduiertes Becherglas geleitet. Das Volumen (in ml) des sich über der Flüssigkeitsoberfläche bildenden Schaums wird einmal sofort sowie nach einminütigem Stehen an der Luft bestimmt. Der erstere Wert gibt dabei Aufschluß über die Schaumbildungstendenz des Leimungsmittels und der zweite Wert über die Schnelligkeit des Schaumabbaus bzw. dessen Stabilität.

Tabelle 5 Schaumneigung von Leimungsmitteln

Leimungsmittel aus Beispiel	Schaumvolumen in ml sofort	nach 1 min.
3	10	0
4	10	0
5	20	0
6	10	0
7	10	0
8	10	0
M	100	50
N	70	30

## Oberflächenleimung

Als Leimungsflotte für die Oberflächenleimung wird eine Lösung von 5 Gew.-% Stärke (Perfectamyl® A 4692 der Firma AVEBE) und 0,25 bzw. 0,30 Gew.-% des zu prüfenden Leimungsmittels (berechnet als Wirksubstanz) in 94,75 bzw. 94,70 Gew.-% Wasser verwendet.

Für die Leimung wird eine Laborleimpresse der Firma Werner Mathis, Zürich, Type HF eingesetzt. Die Leimungsflotte hat in der Leimpresse eine Temperatur von ca. 20°C. Das Papier wird mit einer Geschwindigkeit von 4 m/Minute durchgezogen.

Die Trocknung der oberflächengeleimten Papiere erfolgt auf einem Trockenzylinder innerhalb von ca. 45 sec. bei ca. 100°C. Vor der Leimungsprüfung werden die Papiere 2 Stunden bei Raumtemperatur klimatisiert. Abschnitte der Papiere werden dann vorgewogen, 1 Minute lang in Wasser von 20°C getaucht, zwischen Filterpapier mittels eines 10 kg Rollgewichts einmal abgepreßt und zurückgewogen.

## Anwendungsbeispiel 4

Dieses Beispiel zeigt die gute Wirksamkeit einiger Leimungsmittel Auf aluminiumsulfatfreiem Papier.

Das verwendete Rohpapier hat folgende Zusammensetzung und Eigenschaften:

50 Gew.-% Nadelholzzellstoff; 50 Gew.-% Laubholzzellstoff; 9,5 Gew.-% Clay-Asche; pH-Wert im Stoffauflauf: 7,5; Naßaufnahme in der Laborleimpresse: ca. 80 Gew.-%; Papiergewicht: 80 g/m².

Tabelle 6

## Oberflächenleimung auf aluminiumsulfatfreiem Papier

Leimungsmittel aus Beispiel	Wasseraufnahme in g/m² bei Zusatz von	
	0,25 Gew.-%	0,30 Gew.-%
	Leimungsmittel (bezogen auf reine Wirksubstanz) zur Flotte:	
3	39,0	28,5
4	33,0	27,3
5	29,2	26,2
6	30,0	28,0

Ohne Leimungsmittel beträgt die Wasseraufnahme 89,0 g/m².